

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 9月29日

出願番号  
Application Number:

特願2000-297993 ✓

出願人  
Applicant(s):

株式会社デンソー  
株式会社日本自動車部品総合研究所

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3076744

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1803

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 近藤 寿治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 政一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 小池 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代表者】 岡部 弘

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代表者】 小林 久徳

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105118

【包括委任状番号】 9105130

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体およびセラミック担体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に触媒を担持してなり、ガス流れの多い担体中心部に担持される単位体積当たりの触媒量を、外周部の1.1倍以上としたことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項2】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体であつて、ガス流れの速い担体中心部の単位体積当たりの表面積を、外周部の1.1倍以上としたことを特徴とするセラミック担体。

【請求項3】 上記担体中心部を高セル密度とするかあるいは多角形ないし円形のセル形状とし、上記外周部を低セル密度とするかあるいは四角形ないし三角形のセル形状とした請求項2記載のセラミック担体。

【請求項4】 セラミック担体の直径をD、セラミック担体へのガス導入口の直径をdとした時に、上記担体中心部が、担体中心を中心とする直径dないし $[d + (D - d) / 2]$ の範囲を表す請求項1ないし3のいずれか記載のセラミック担体またはセラミック触媒体。

【請求項5】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に触媒を担持してなり、担体の上流側端面から全長の1/4~1/3の範囲に、全触媒量の50重量%以上の触媒を配置したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項6】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に複数の触媒を担持してなり、ガス流れの上流側に熱に強い触媒を、下流側に熱に弱い触媒を配置したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項7】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に複数の触媒を担持してなり、上記複数の触媒のうち、酸化作用を有する触媒の周囲に酸素吸収放出作用を有する触媒を選択的

に配置したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項8】 上記複数の触媒がPt、Pd、Rhであり、上記酸化作用を有する触媒であるPt、Pdの周囲に上記酸素吸蔵放出作用を有する触媒であるCeO<sub>2</sub>を選択的に配置し、Rhの周囲には配置しない請求項7記載のセラミック触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等において、触媒成分を担持する担体として使用されるセラミック担体およびセラミック触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として、従来より、高耐熱衝撃性のコーディエライトよりもノーリス状の担体表面を、γ-アルミナで被覆（コート）し、貴金属触媒を担持させたものが広く用いられている。コート層を形成するのは、コーディエライトの比表面積が小さく、そのままで、必要な量の触媒成分を担持させることができないからで、γ-アルミナのような高比表面積材料を用いて、担体の表面積を大きくしている。

【0003】

しかしながら、担体のセル壁表面をγ-アルミナでコートすることは、重量増加による熱容量増加をまねく。近年、触媒の早期活性化のために、セル壁を薄くして熱容量を下げる事が検討されているが、コート層の形成により、その効果が半減してしまう。また、各セルの開口面積が低下するため圧損が増加する、コーディエライトのみの場合より熱膨張係数が大きくなるといった不具合があった。

【0004】

そこで、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためのコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願2000-104994）。ここで、酸処理や熱処理を行って特定成分を溶出させ

ることによりコーディエライト自体の比表面積を向上させる方法は、従来から検討されているが（例えば、特公平5-50338号公報等）、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下するなど、実用的ではなかった。これに対し、特願2000-104994のセラミック担体は、結晶格子中の酸素欠陥や格子欠陥、幅100nm以下の微細なクラックといった、比表面積として測定できない程度の微小な細孔を設けて、触媒を担持させるので、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持することが可能である。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、このセラミック担体を改良して、触媒性能をより高め、高性能で実用性に優れたセラミック担体およびセラミック触媒体を得ることを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に触媒を担持してなり、ガス流れの多い担体中心部に担持される単位体積当たりの触媒量を、外周部の1.1倍以上としたことを特徴とする。ガス流れの多い担体中心部により多くの触媒を担持させることで、浄化率を向上させることができる。

## 【0007】

請求項2の発明は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体であって、ガス流れの速い担体中心部の単位体積当たりの表面積を、外周部の1.1倍以上としたことを特徴とする。セラミック担体の表面積を変更することによっても、請求項1と同様の効果が得られ、担体中心部の表面積を大きくしたセラミック担体に触媒を担持させることによって、浄化率を向上させることができる。

## 【0008】

請求項3のように、請求項2の構成において、担体中心部の表面積を大きくするには、例えば、上記担体中心部を高セル密度とするあるいは多角形ないし円

形のセル形状とする。逆に、上記外周部は低セル密度とするかあるいは四角形ないし三角形のセル形状とすればよい。

## 【0009】

請求項4のように、上記担体中心部は、セラミック担体の直径をD、セラミック担体へのガス導入口の直径をdとした時に、担体中心を中心とする直径dないし $[d + (D - d) / 2]$ の範囲で表される。エンジンの運転状態によって、ガス流れの多いまたは速い領域は上記範囲で変化するので、この範囲で所望の性能等に応じて、上記担体中心部と外周部を設定すればよい。

## 【0010】

請求項5の発明は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に触媒を担持したセラミック触媒体であり、担体の上流側端面から全長の $1/4 \sim 1/3$ の範囲に、全触媒量の50重量%以上の触媒を配置したことを特徴とする。触媒反応が開始される上流側 $1/4 \sim 1/3$ の範囲の触媒密度を高めることで、触媒反応を促進することができる。

## 【0011】

請求項6の発明は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に複数の触媒を担持したセラミック触媒体であり、ガス流れの上流側に熱に強い触媒を、下流側に熱に弱い触媒を配置したことを特徴とする。複数の触媒を用いる場合、温度が上昇しやすい上流側に、より熱に強い触媒を配置することで、触媒の劣化を防止することができる。

## 【0012】

請求項7の発明は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体に複数の触媒を担持したセラミック触媒体であり、上記複数の触媒のうち、酸化作用を有する触媒の周囲に酸素吸蔵放出作用を有する触媒を選択的に配置したことを特徴とする。これにより、酸素吸蔵放出作用を有する触媒を有效地に活用して、酸化作用を有する触媒の反応効率を高めることができる。

## 【0013】

請求項8のように、具体的には、上記請求項7における上記複数の触媒がPt

、Pd、Rhであり、上記酸化作用を有する触媒であるPt、Pdの周囲に上記酸素吸蔵放出作用を有する触媒であるCeO<sub>2</sub>を選択的に配置し、Rhの周囲には配置しないようにするとよい。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

図1により、本発明の第1の実施の形態について説明する。本発明のセラミック触媒体1は、エンジンの排ガス浄化触媒等に用いられるもので、ガス流れ方向に多数のセル21が平行に形成されている円筒モノリス状のセラミック担体2に、触媒成分を直接担持させてなる。セラミック担体2の基材には、通常、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするものが好適に用いられ、基材セラミックは、表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有している。この細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、γ-アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を担持可能とする。基材セラミックが、コーディエライト以外の、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト等のセラミックを主成分とするものであってももちろんよい。

## 【0015】

本実施の形態の特徴は、セラミック担体2に担持させる触媒の量を、ガス流れの多い担体中心部Aで多く、ガス流れの少ない担体外周部Bで少なくする。具体的には、担体中心部Aに配置する単位体積当たりの触媒量（重量）を、外周部Bの1.1倍以上、好ましくは2倍以上とするのがよく、これにより、浄化性能を向上させることができる。これについては、後述する。

## 【0016】

触媒成分としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒が好適に使用される。触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のセラミック担体2に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばエタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のよ

うに表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、0.5 g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

## 【0017】

ここで、担持される触媒成分イオンの直径は、通常、0.1 nm程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔は、直径あるいは幅が、0.1 nm以上であれば、触媒成分イオンを担持可能であり、セラミックの強度を確保するには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍(100 nm)以下で、できるだけ小さい方が好ましい。細孔の深さは、触媒成分イオンを保持するために、その直径の1/2倍(0.05 nm)以上とする。この大きさで、従来と同等な量の触媒成分(1.5 g/L)を担持可能とするには、細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$ 個/L以上、好ましくは $1 \times 10^{16}$ 個/L以上、より好ましくは $1 \times 10^{17}$ 個/L以上であるとよい。次にこの細孔の詳細と形成方法について説明する。

## 【0018】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥(金属空格子点と格子歪)がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

## 【0019】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以

外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si (4+)、Al (3+)、Mg (2+) と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO (2-) を放出し、酸素欠陥が形成される。

## 【0020】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO (2-) を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。あるいは、電気的中性を維持するために、Si、Al、Mgの一部を放出し、空孔が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようになる。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない

## 【0021】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようになるのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸のb<sub>0</sub>軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸のb<sub>0</sub>軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

## 【0022】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度ないしそれ以下であるとよい。

## 【0023】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上あればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

## 【0024】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量元素（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。

また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

## 【0025】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高圧水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッティングが、物理的方法としてはスパッタエッティングが挙げられ、エッティング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

## 【0026】

次に、本実施の形態の特徴部分について説明する。本実施の形態では、セラミック担体2に担持させる触媒の量（単位体積当たり）を、ガス流れの多い担体中心部Aで外周部Bの1.1倍以上、好適には2倍以上とする。図2は、触媒の担持をセラミック担体全体に均一に行った従来のセラミック触媒体1におけるガス流れと浄化率の関係を示すもので（エンジン2000ccとした場合）、ガス流量の少ないアイドリング時（図2上段）、セラミック触媒体1を収容する排気管3の直径dの導入口31から導入されるガスは、排気管3の全体に拡がる。この時、セラミック触媒体1の全面（直径Dの範囲）にガスが流れ、浄化率は90%（未浄化10%）である。一方、ガス流量が多いフルスロットル時（図2下段）、セラミック触媒体1を収容する容器体3の導入口31から導入されるガスは、直径dの領域に集中して流れ、浄化率は80%（未浄化20%）に低下する。

## 【0027】

すなわち、担体中心部A（直径dの領域）にガスが集中して流れた時の未浄化

分は20%、外周部Bを含めた全体で浄化した時の未浄化分は10%である。そこで、ガス流れの多い担体中心部Aで触媒量を多く、ガス流れの少ない担体外周部Bで少なくする。ここで、担体中心部Aは、最小で直径dの領域～最大で直径 $[d + (D - d) / 2]$ の範囲とする。担体中心部Aの範囲に幅があるのは、アイドリング時、フルスロットル時以外の中低速では、ガス流れが集中する領域が直径 $[d + (D - d) / 2]$ の範囲に拡がるためで、この領域で90%以上の浄化が行われる。

## 【0028】

担体中心部Aの触媒量を外周部Bより多くするには、触媒成分の担持工程を2段階に分けて行えばよい。例えば、図3に示すセラミック担体2（ $\phi 86 \times L 120$ ）について、触媒担持工程の一例を説明する。まず、（1）工程で、担体外周部Bの上下端面にマスキング部材41を施し、担体中心部A（直径dの部分）に触媒成分を含む溶液を流して全触媒量の50%～80%を担持させる。具体的には、マスキング部材41としてマイクロクリスタリン酸系ワックスが用いられ、触媒溶液として、例えば、Pt 0.09 mol/L, Rh 0.06 mol/Lとしたエタノール溶液が用いられる。この触媒溶液中に担体を10分間浸し（常温処理）、次いで、溶液から取り出した担体をエアブローしてセル中にある余分な溶液を飛ばした後、90℃、2時間の条件で乾燥し、水分を飛ばすことで、担体中心部Aに触媒が担持される。

## 【0029】

次に、（2）工程で、担体外周部Bに施されていたマスキング部材41を除去して担体中心部Aにマスキング42を施し、担体外周部Bに触媒溶液を流して残りの触媒を担持させる。具体的には、マスキング部材42としてマイクロクリスタリン酸系ワックスが、触媒溶液として、例えば、Pt 0.045 mol/L, Rh 0.03 mol/Lとしたエタノール溶液が用いられる。この触媒溶液中に、同様に担体を10分間浸し（常温処理）、次いで、溶液から取り出した担体をエアブローしてセル中にある余分な溶液を飛ばした後、90℃、2時間の条件で乾燥し、水分を飛ばすことで、担体外周部Bに触媒が担持される。各工程とも、触媒溶液中に担体を10分間浸し（常温処理）、次いで、溶液から取り出した担

体をエアブローしてセル中にある余分な溶液を飛ばした後、90℃、2時間の条件で乾燥し、水分を飛ばすことで、触媒を担持させることができる。

## 【0030】

その後、500～800℃の温度で触媒を焼き付けて、セラミック触媒体1とする。このセラミック触媒体1は、中心部Aの触媒量が3.0g/Lで、外周部Bの触媒量1.5g/Lの2倍となっている。また、同様の方法で、中心部Aを浸漬する触媒溶液の濃度を変更することにより、中心部Aの触媒量を1.5g/L、2.25g/L、3.75g/L、4.5g/Lとし、外周部Bの触媒量を1.5g/Lで固定としたセラミック触媒体1を作製し、それぞれの浄化性能を調べた。担体中心部Aと外周部Bの触媒量の比A/Bと浄化率の関係を図4に示した。中心部Aは直径d(Φ50)の範囲とし、浄化率の測定条件は、エンジン排気量：2000cc、ガス流量：4000L/minとした。

## 【0031】

図4に明らかなように、触媒量比A/B = 1:1では、浄化率が80%であり、中心部Aの触媒量が増加するに従い、浄化率が向上している。従って、A/B = 1.1以上とすれば、触媒量の増加による効果が得られるので、目標性能とコストに応じて触媒量比A/Bを決定すればよい。さらに、A/B = 2で浄化率が90%となっており、好ましくは、A/B = 2以上とすると、未浄化分を10%以下にすることができる。

## 【0032】

図5(a)に本発明の第2の実施の形態を示す。本実施の形態では、担体中心部Aの触媒量を外周部Bより多くする代わりに、ガス流れの速い担体中心部Aの単位体積当たりの表面積を、外周部Bより大きくする。具体的には、担体中心部Aの単位面積当たりの表面積が、外周部Bの1.1倍以上、好ましくは、2倍以上となるようにし、例えば、図5(b)のように、担体中心部Aのセル密度(単位面積当たりのセル数)を大きく(高メッシュ)、外周部Bは、担体中心部Aよりセル密度を小さくする(低メッシュ)。あるいは、図5(c)～(g)のように、担体中心部Aのセル形状を表面積の大きい多角形または円形セルとし、外周部のセル形状を表面積の小さい三角形または四角形セルとすることもできる。

## 【0033】

図5 (a) はその具体的構成の一例を示すもので、担体中心部Aは、

セル形状：四角形セル、セル壁厚さ：0. 065 mm

メッシュ：1500セル/ $in^2$ 、直径：φ50

容積：236cc、触媒量：1. 5 g/L

となっている。一方、担体外周部Bは、

セル形状：四角形セル、セル壁厚さ：0. 115 mm

メッシュ：400セル/ $in^2$

容積：461cc、触媒量：1. 5 g/L

とし、担体中心部Aを高セル密度として、表面積を大きくしている。

## 【0034】

このように、ガス流れの速い担体中心部Aの単位面積当たりの表面積を、外周部Bより大きくすることによっても、同様の効果が得られる。この時、上記具体例では、担体中心部Aと外周部Bの触媒量を同じにしたが、同等としても、上記第1の実施の形態のように中心部Aの触媒量を多くしてもかまわない。なお、図5 (c) ~ (g) のようなセル形状とするには、5 (h) のように、所望のセルパターンに加工した電極を用意して、金型のスリット部を放電加工し、この金型を用いて成形を行えばよい。

## 【0035】

図6に本発明の第3の実施の形態を示す。本実施の形態では、セラミック担体2の上流側端面から全長の1/4~1/3 (25%~33.3%) の範囲に、全触媒量の50重量%以上、好適には80%以上の触媒を配置する(図6の下段)。図6の上段のように、触媒を直接担持したセラミック触媒体1は、γ-アルミナをコートする従来の触媒体より熱容量が小さいため、反応開始が早く、温度も上昇しやすい。そこで、より上流側に触媒を集中担持することにより、初期の反応を促進する。図6の中段のセラミック担体2は、上流側端面から全長の1/4の範囲に、全触媒量の50重量%を担持した例である。触媒の反応は、担体の上流から開始し、ガス流れによって、触媒反応によって上流で発生する熱が担体下流へ流れるため、担体下流では触媒量を低減しても排ガス浄化は十分に行われる。

## 【0036】

上記構成のセラミック触媒体1の製造方法を図7で説明する。図7(a)において、まず、高濃度に設定した触媒溶液に、担体の全長の1/4~1/3を浸漬し、全触媒量の50重量%以上(好適には80%以上)を担持する。触媒溶液の調製、浸漬後の乾燥等の工程は上述した第1の実施の形態と同様に行う。次に、担体を反転し、低濃度に設定した触媒溶液に、担体の全長の3/4~2/3を浸漬して、残りの触媒を担持させればよい。あるいは、図7(b)のように、担体を複数に分割し、担体毎に触媒量を変更して、触媒量が多く長さの短い担体が上流側となるように配置することもできる。本発明のセラミック触媒体は、圧損が低いため、このように複数の担体を直列配置しても支障が生じることはない。

## 【0037】

図8(b)は、図8(a)のセラミック担体( $\phi 83 \times L 120$ )の上流部( $L 36$ 、全長の30%)に全触媒量の30、50、80、90、100%の触媒を担持し、下流部に残りの触媒を担持させた時の浄化性能を比較したグラフである。浄化率の測定条件は、エンジン排気量: 2000cc、ガス流量: 4000 L/minとした。上流部の触媒担持量を全触媒量の50%とすることにより浄化率の未浄化分を10%以下にでき、80、90%にすることで最大の効果が得られる。ただし、95%を越えると下流部の反応の悪くなり浄化率が低下するので、より好ましくは、95%以下とするのがよい。

## 【0038】

図9(a)に本発明の第4の実施の形態を示す。本実施の形態のセラミック触媒体1は、セラミック担体2に複数の触媒を担持する際に、ガス流れの上流側に熱に強い触媒を、下流側に熱に弱い触媒を配置する。本発明のように、セラミック担体2にγ-アルミナコートを介さずに触媒を直接担持する構成では、触媒は担体のセル壁表面に集中的に担持され、触媒粒子間距離が短くなるので、熱による触媒劣化、例えば、触媒粒子同士がくっついてしまうシンタリング現象、触媒が蒸散する現象が起きる可能性がある。そこで、本実施の形態では、例えば、Pt、Pd、Rh等を触媒として用いる場合、これらをセラミック担体2に均一に

担持せず、表1に示される各触媒の融点、シンタリング温度から、より熱に強いRhを上流側に、Pt（またはPd）を下流側に配置する。上流部と下流部に別々の触媒を担持する方法は、上記第4の実施の形態と同様に行うことができ、図9（b）のように、担体を分割して、それぞれに触媒を担持させ、直列配置することもできる。

## 【0039】

【表1】

触媒名	融点	シンタリング温度
Pd	1552°C	500~750°C
Pt	1772°C	570~880°C
Rh	1966°C	600~1000°C

## 【0040】

また、Pt、Pd、Rh等に加えて、酸素吸蔵放出化合物であるCeO<sub>2</sub>を助触媒として用いることもできる。この場合には、CeO<sub>2</sub>をPt、Pdの周りに集中的に担持し、Rhの周りに配置されないようにするのがよい。Pt、Pd、Rhのうち、Pt、Pdは酸化作用を有し、排ガス中の炭化水素等を酸化するために酸素を必要とするため、助触媒として酸素吸蔵能を有するCeO<sub>2</sub>が近接して配置されると、CeO<sub>2</sub>から放出される酸素を効果的に利用することができる。

## 【0041】

Pt、PdとCeO<sub>2</sub>を近接して配置させるには、次の方法が採用される。まず、セラミック担体2をRhを含む触媒溶液に浸漬、乾燥させて、Rhを担持させる。次いで、CeO<sub>2</sub>の微粒子にPt（またはPd）を含む触媒溶液を含浸させて、Pt（またはPd）イオンを吸着させる。このPt（またはPd）イオンを含むCeO<sub>2</sub>微粒子を界面活性剤で包んだ後、セラミック担体2に含浸させると、Pt（またはPd）イオンとCeO<sub>2</sub>が一体となって細孔に担持される。界

表面活性剤としては、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、ラウリルエーテル、オレインエーテル等が使用される。その後、500～700℃（例えば、600℃）で焼き付け処理することにより、セラミック触媒体とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成図である。

【図2】

ガス流れと浄化率の関係を説明するための図である。

【図3】

第1の実施の形態のセラミック触媒体の製造工程を説明する図である。

【図4】

触媒量比と浄化率の関係を示す図である。

【図5】

(a) は本発明の第2の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成図、(b)～(g) はセルパターンを示す図、(h) は金型の形成方法を説明するための図である。

【図6】

本発明の第3の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成と、セラミック触媒体内の温度分布、触媒分布を示す図である。

【図7】

(a) は第3の実施の形態のセラミック触媒体の製造工程を説明する図、(b) は、セラミック触媒体の他の構成を示す図である。

【図8】

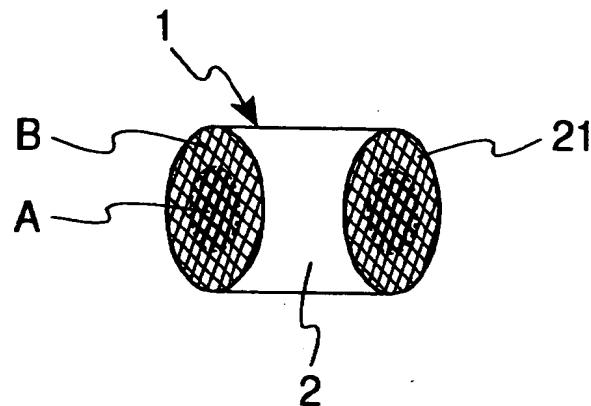
(a) は第3の実施の形態のセラミック触媒体の具体的構成例を示す図、(b) は、上流部触媒担持量と浄化率の関係を示す図である。

【図9】

(a) は本発明の第4の実施の形態のセラミック触媒体の全体構成図、(b) は、セラミック触媒体の他の構成を示す図である。

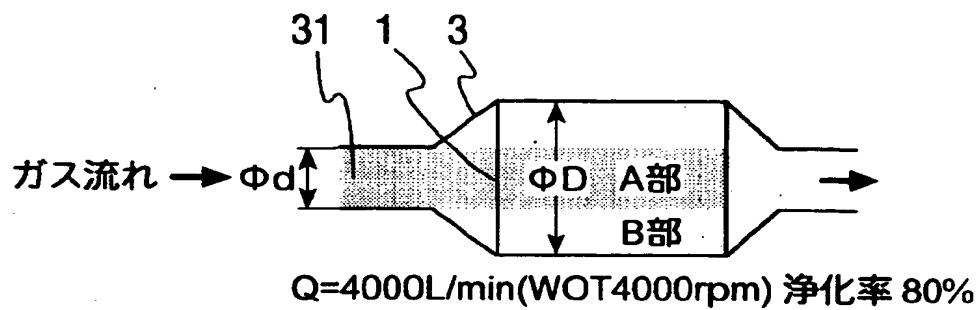
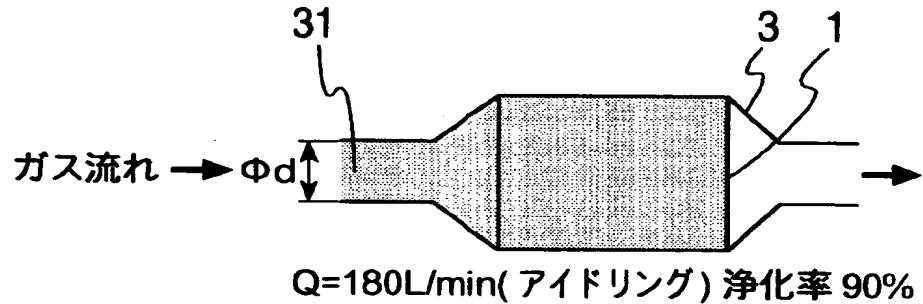
【書類名】 図面

【図1】

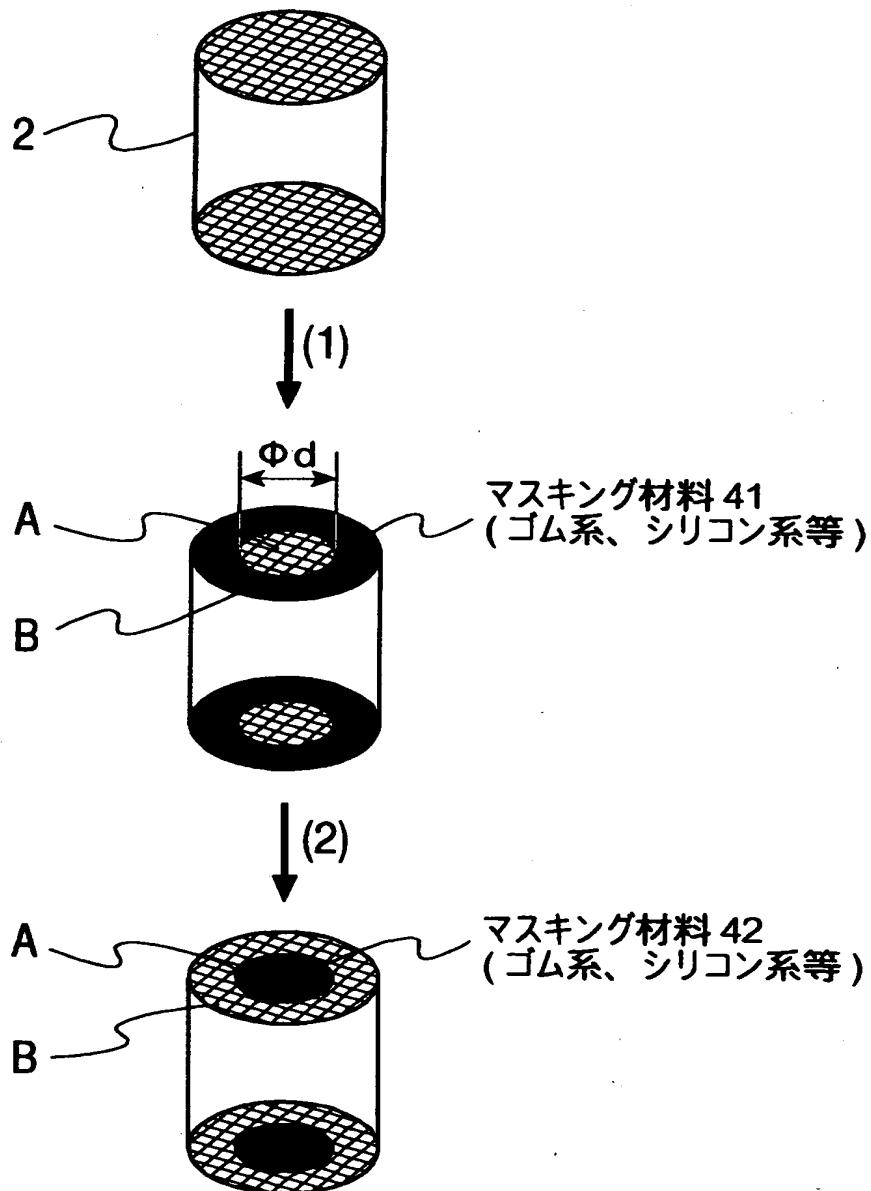


【図2】

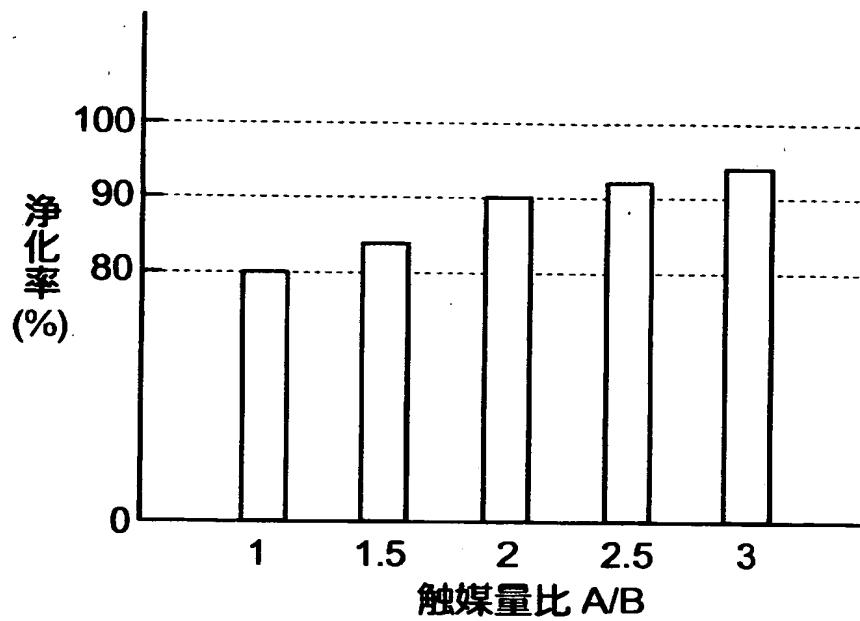
エンジン排気量:2000ccとした場合



【図3】

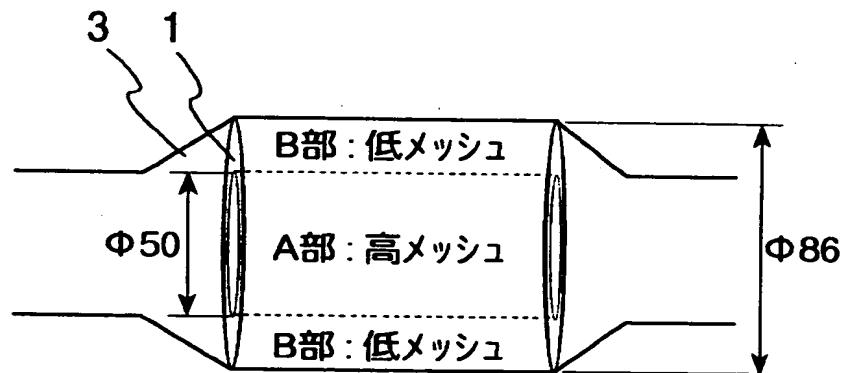


【図4】

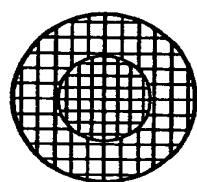


【図5】

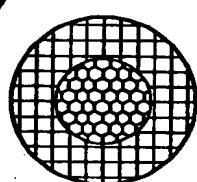
(a)



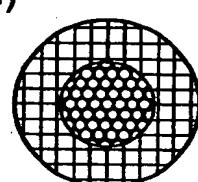
(b)



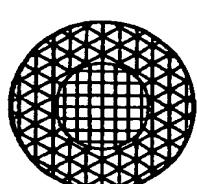
(c)



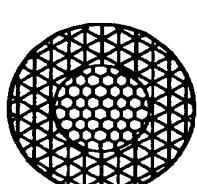
(d)



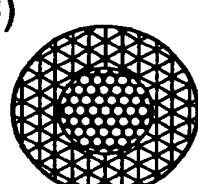
(e)



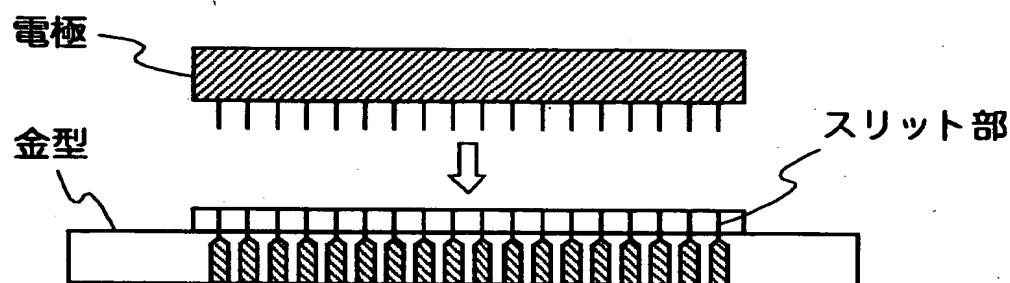
(f)



(g)

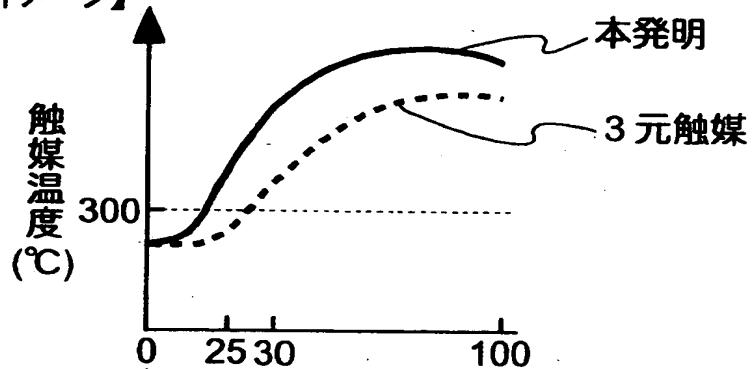


(h)

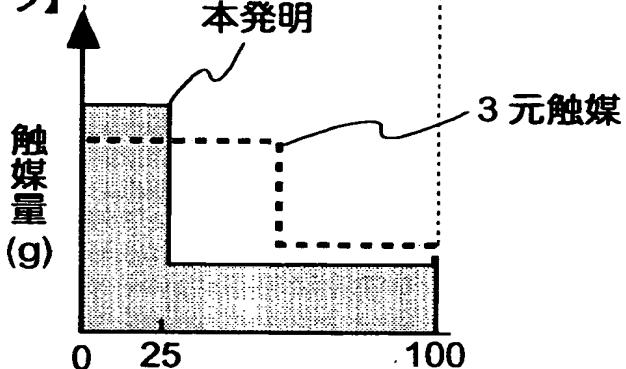


【図6】

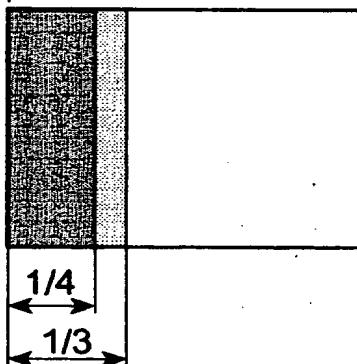
【温度分布イメージ】



【触媒分布イメージ】

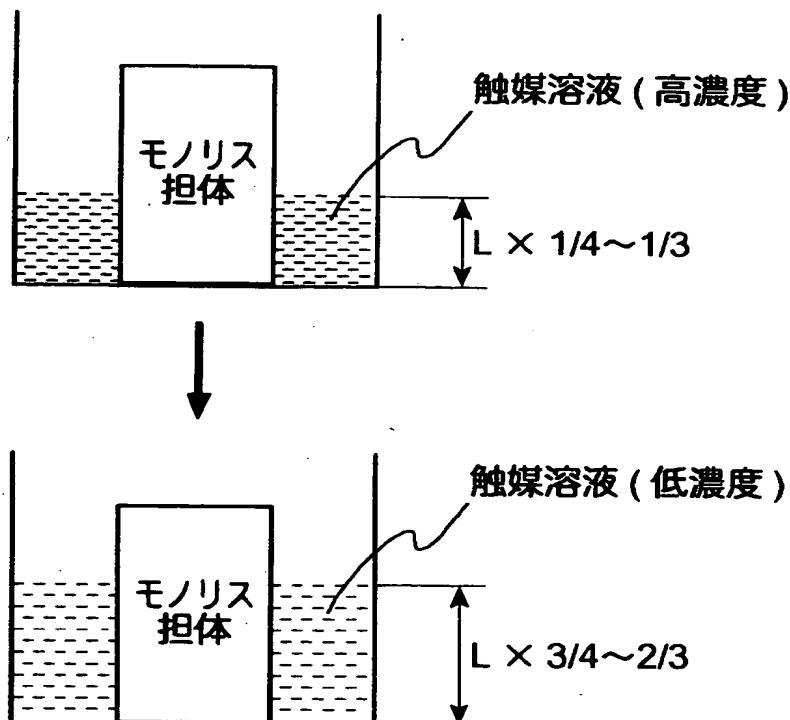


担体 L 寸法

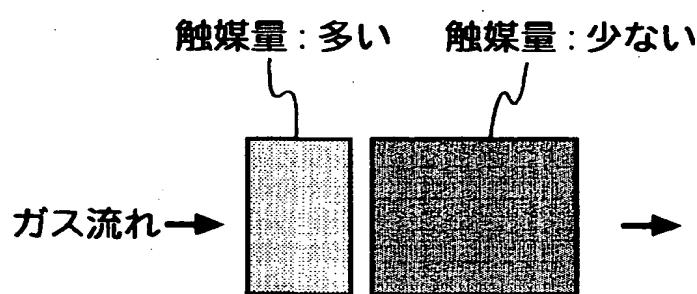


【図7】

(a)

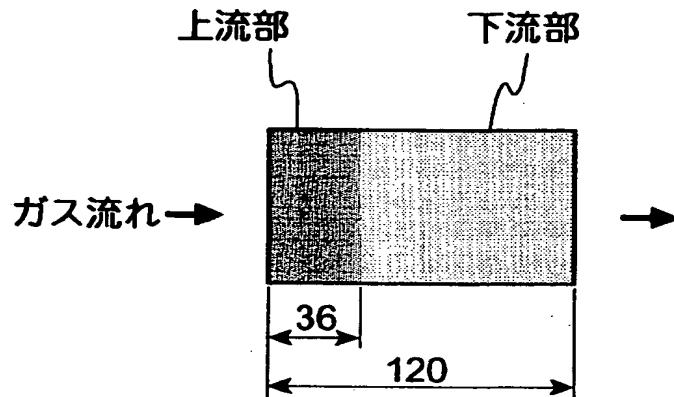


(b)

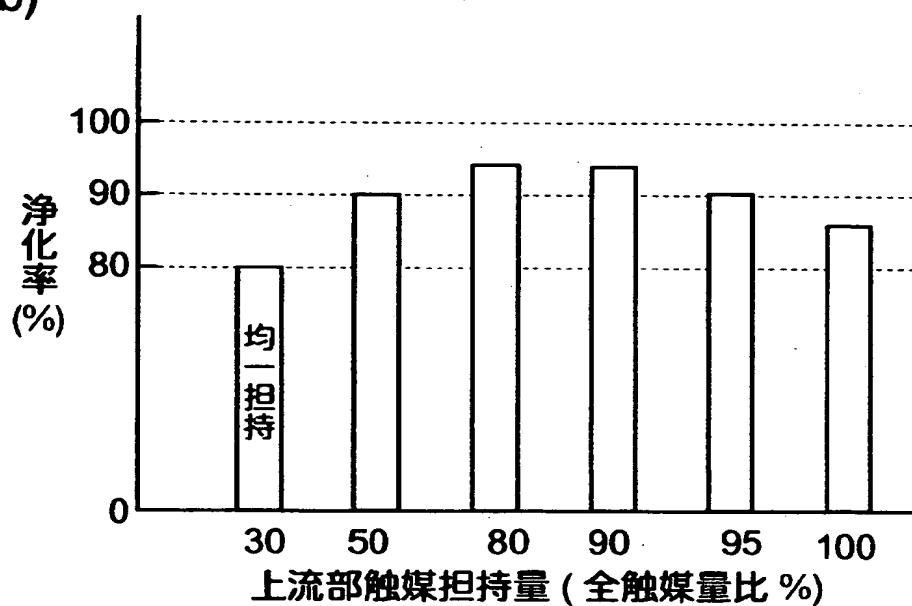


【図8】

(a)

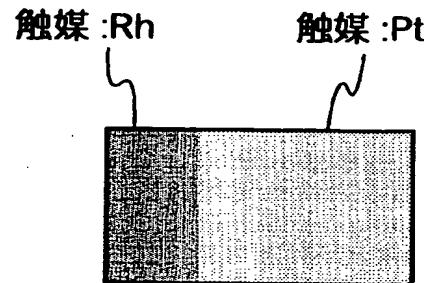


(b)

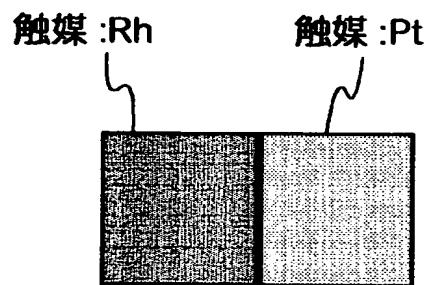


【図9】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を改良し、触媒性能が高く、実用性に優れたセラミック担体およびセラミック触媒体を実現する。

【解決手段】 コーディエライト表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するモノリス状のセラミック担体2に、触媒を担持してなるセラミック触媒体1において、ガス流れの多い担体中心部Aに担持される単位体積当たりの触媒量を、外周部Bの1.1倍以上、好ましくは2倍以上とする。ガス流れの多い担体中心部により多くの触媒を担持させることで、浄化率を向上させる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名 株式会社デンソー

出願人履歴情報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地  
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所